

Твердые растворы $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ с $0 \leq z \leq 0.35$: состав, структура, свойства

М.В. Силибин¹, В.Д. Живулько² ¹Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Российская Федерация
Ю.В. Радюш², С.И. Латушко²
Д.В. Желудкевич², В.Н. Шут³ ²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
А.А. Кузнецов³, А.С. Соколова³ ³по материаловедению, Республика Беларусь
Д.В. Карпинский² ³Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь

Аннотация. Методами дифракционного рентгеновского анализа, комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии изучена кристаллическая структура твердых растворов $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ в диапазоне концентраций $0 \leq z \leq 0.35$. Морфология и химический состав твердых растворов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что все исследуемые составы имеют высокую химическую однородность, увеличение концентрации ионов стронция приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, при этом морфология кристаллитов практически не изменяется. Определена последовательность изменения кристаллической структуры в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб». Исходный состав $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ характеризуется двухфазной структурой, при которой сосуществуют полярная ромбоэдрическая и кубическая фазы. При этом кубическая фаза, является доминирующей, увеличение концентрации ионов Sr приводит к структурному переходу в однофазное кубическое состояние. Установлено формирование в исследуемых материалах неоднородного структурного состояния, при котором в основной матрице с параэлектрической кубической структурой присутствуют полярноактивные кластеры с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки, имеющими нанометровый размер. Наличие наноразмерных полярных кластеров подтверждается результатами исследования диэлектрических свойств. Полученные данные позволили установить закономерности изменения структурных параметров при фазовом переходе из ромбоэдрической в кубическую структуру, определить область двухфазного структурного состояния, а также особенности изменения диэлектрических свойств в области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб».

Ключевые слова: феррит висмута, мультиферроики, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница.

Информация о статье: поступила 28 декабря 2023 года.

Работа выполнена при поддержке РНФ [23-19-00347], эксперименты, проведенные методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, выполнены при поддержке БРФФИ (Ф23КИ-005).

Solid solutions $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ с $0 \leq z \leq 0.35$ with $0 \leq z \leq 0.35$: composition, structure, properties

Maxim V. Silibin¹, Vadim D. Zhivulko² ¹National Research University of Electronic Technology "MIET", Russian Federation
Yuriy V. Radyush², Siarhei I. Latushka²
Dmitry V. Zhaludkevich², Victor N. Shut³ ²Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus
Andrei A. Kuzniatsou³, Hanna S. Sokalava³
Dmitry V. Karpinsky² ³Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus

Abstract. The crystal structure of the solid solutions $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ within the dopant concentration range $0 \leq z \leq 0.35$ was investigated based on the results of X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. The morphology and chemical composition of the solid solutions were studied using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It is shown that all the studied compounds are characterized by high chemical homogeneity; an

increase in the concentration of strontium ions leads to a decrease in the average crystallite size, while the morphology of crystallites remains practically unchanged. The obtained structural data allowed to estimate the changes in the crystal structure occurred within the region of the "rhombohedral-cubic" morphotropic phase boundary. The initial compound $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ is characterized by a two-phase structure, assuming a coexistence of the polar rhombohedral and cubic phases. Wherein the cubic phase is dominant in the initial compounds, and an increase in the concentration of Sr ions leads to the structural transition to the single-phase cubic state. An inhomogeneous structural state in the compounds under study has been determined to consist of the main matrix with paraelectric cubic structure, along with polar active nanometer-sized clusters having rhombohedral type of the unit cell. The presence of the nanosize polar clusters is confirmed by the results of dielectric measurements. The obtained data allowed to establish the evolution of the structural parameters during the phase transition from the rhombohedral to the cubic structure, as well as to determine the concentration region of the two-phase structural state and to specify the features of dielectric properties in the region of the morphotropic "rhombohedral-cubic" phase boundary.

Keywords: bismuth ferrite, multiferroics, x-ray diffraction, electron microscopy, structural phase transitions, morphotropic phase boundary.

Article info: received December 28, 2023.

The research work was supported by the Russian Science Foundation [23-19-00347]; the experiments carried out with the use of electron microscopy and Raman scattering spectroscopy were supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Ф23КИ-005).

Введение

В настоящее время одной из важных задач современного материаловедения, является разработка новых электрокерамических материалов с диэлектрическими параметрами, соответствующими актуальным требованиям электронной промышленности, а также удовлетворяющие современным экологическим нормам. Используемые в настоящее время электрокерамические материалы для различных электротехнических устройств (Jiao et al. 2017; Song et al., 2017; Wang et al., 2017; Yu et al., 2019; Zhang et al., 2019) в основном содержат свинец, либо имеют другие существенные недостатки – невысокую диэлектрическую проницаемость в сильных полях, высокие диэлектрические потери при частотах более 1 МГц и др.

Одним из перспективных классов материалов для создания новых электрокерамических составов являются бессвинцовые мультиферроики. Известно, что мультиферроики со структурой перовскита характеризуются наличием сильной взаимосвязи между электрической и магнитной подсистемой и их кристаллической структурой, что позволяет управлять функциональными свойствами таких материалов путем химического замещения ионов в А- и(или) В- подрешетках перовскита. Твердые растворы на основе феррита висмута (BiFeO_3) являются наиболее известными и перспективными однофазными мультиферроиками, что обусловлено вы-

сокими температурами переходов в магнитоупорядоченное и сегнетоэлектрическое состояния ($T_N \sim 650$ К, $T_C \sim 1100$ К) (Catalan & Scott, 2009; Fischer et al., 1980). Известно, что химическое замещение ионов висмута и железа позволяет контролируемо изменять кристаллическую структуру составов на основе BiFeO_3 и тем самым модифицировать их физические свойства (Phong et al., 2020; Tho et al., 2018; Karpinsky et al., 2014a, Karpinsky et al., 2014b; Khomchenko et al., 2012).

В последние годы в качестве электрокерамических материалов предлагается использование керамики с релаксорными свойствами, при этом т. н. полярные нанокластеры ("polar nanoregions") должны характеризоваться слабым взаимодействием между собой (Ogihara, Randall & Trolier-McKinstry, 2009). Структурными аналогами материалов с релаксорными свойствами являются твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ «ромбоэдр-куб», «ромбоэдр-орторомб» и др. Известно, что твердые растворы феррита висмута с химическим составом в области морфотропных фазовых границ характеризуются метастабильным структурным состоянием, которое способствует улучшению диэлектрических свойств таких составов (Tho et al., 2018; Ca et al., 2021; Karpinsky et al., 2019). Так, замещение в исходном феррите висмута ионов висмута ионами бария и стронция, а ионов железа – ионами титана является эффективным

способом увеличения диэлектрической проницаемости и снижения диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот электрического поля [Habib et al., 2021].

В данной работе исследованы особенности концентрационного фазового перехода «ромбоэдр-куб» в системе твердых растворов $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ с $0 \leq z \leq 0.35$. Химическая формула данной системы твердых растворов, записанная в виде $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $0 \leq x \leq 1.0$ отражает соотношение исходных фаз феррита висмута и титаната бария (используется далее в тексте). Исследована последовательность изменения структурного состояния при указанном концентрационном фазовом переходе, определена область существования полярной ромбоэдрической фазы, обуславливающей диэлектрические свойства твердых растворов на основе феррита висмута, что вносит существенный вклад в область разработки и получения новых электрокерамических материалов для создания различных электротехнических устройств.

Экспериментальная часть

Синтез керамических составов системы $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) проводился методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовались ЧДА оксиды и карбонаты BaCO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 . Смесь химических реактивов, взятых в стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивалась в планетарной мельнице RETSCH 200 PM (60 минут, с использованием этилового спирта). Полученные порошки прессовались в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 1–2 мм) при давлении 0.1 ГПа. После промежуточного измельчения и прессования составы синтезировались при температуре ~ 1050 °C (в течение 12 часов) с последующей закалкой до комнатной температуры. Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf. Исследования морфологии кристаллитов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Evo 10, анализ элементного состава образцов проводился методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием EDS приставки Oxford Instruments. Спектры комбинационного рассеяния

были получены на спектрометре Confotec MR350 (SOL Instruments, Беларусь), с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. ИК спектры были получены с использованием спектрофотометра MC 124 (SOL Instruments, Беларусь). Диэлектрические исследования были проведены методом импеданс-спектроскопии в интервале температур 100–550 К на частотах 0.1, 1, 10 кГц и 1 МГц с использованием измерителя иммитанса E7-14. Измерения величин ϵ' и $\text{tg}\delta$ проводились в циклах охлаждения и нагревания со средней скоростью изменения температуры 2 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура твердых растворов

Рентгенофазовый анализ образцов указывает на отсутствие примесных фаз во всех исследуемых составах с точностью до величины погрешности метода исследования ($\sim 1\%$). Рентгеноструктурный анализ, проведенный методом Ритвельда, позволил определить характер изменения кристаллической структуры при изменении концентрации ионов заместителей. Установлено, что исходный состав $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ характеризуется двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярная ромбоэдрическая структура (пр. гр. R3c) и кубическая (пр. гр. Pm-3m), при этом кубическая фаза, является доминирующей, объемная доля ромбоэдрической фазы составляет $\sim 15\%$. Увеличение концентрации ионов Sr приводит к структурному переходу в однофазное кубическое состояние (рисунок 1), при этом происходит уменьшение величин структурных параметров и соответственно значения объема элементарной ячейки. Уменьшение параметров связано с меньшим ионным радиусом ионов стронция (1.18\AA) по сравнению с ионами бария (1.35\AA), при этом ионы железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} имеют схожие величины ионных радиусов в октаэдрическом окружении – 0.645\AA и 0.605\AA соответственно.

Увеличение концентрации ионов-заместителей до 15 мол. % приводит к значительному уменьшению объемной доли ромбоэдрической фазы (~ 5 мол. %), и дифрактограммы состава может быть удовлетворительно описаны с использованием однофазной структурной модели с кубической симметрией структуры. Дальнейшее химическое замещение приводит к завершению структурного перехода в кубическую фазу, о чем свидетельствует эволюция характерных рефлексов, связанных с искажением кислородных октаэдров (рисунок 1). На рисунке 1 представлены дифрактограммы

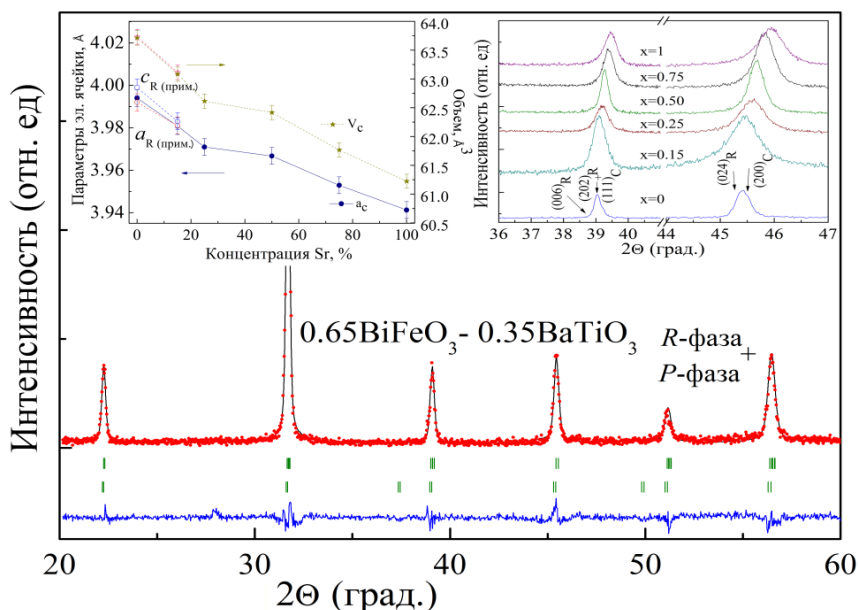


Рисунок 1 – Рентгенограммы составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{BaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

На вставке показаны рефлексы, характерные для кубической и ромбоэдрической фаз, а также зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации ионов стронция

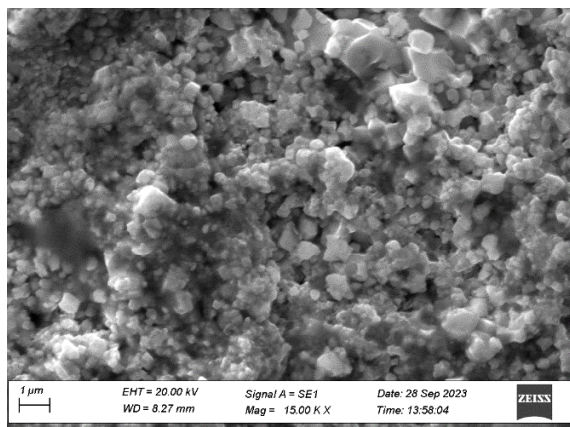
Figure 1 – X-ray diffraction patterns of the compounds $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{BaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

The insets show the reflections specific for the cubic and the rhombohedral phases, as well as the dependences of the unit cell parameters as a function of the Sr ions concentration

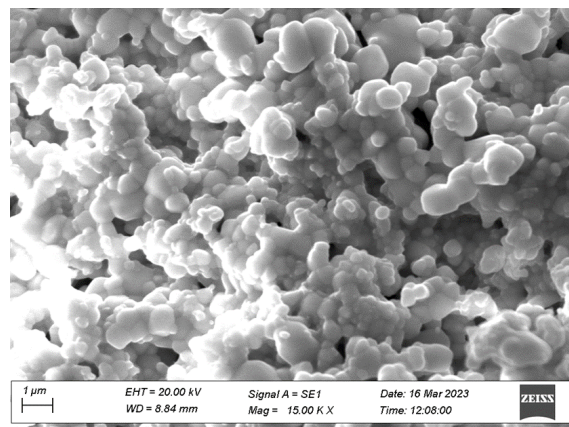
составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $0 \leq x \leq 1.0$. Анализ дифрактограмм указывает на незначительные структурные изменения во всех исследуемых твердых растворах, при этом в составах с $0.15 \leq x \leq 0.5$ наблюдается некоторая асимметрия профиля рефлексов, что может свидетельствовать о неоднородном структурном состоянии составов на локальном уровне, при этом согласно рентгеноструктурным данным данные составы являются однофазными с кубической элементарной ячейкой. Эволюция структурных параметров (вставка рисунка 1) указывает на монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о формировании непрерывного ряда твердых растворов системы $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $0 \leq x \leq 1.0$, при этом объем элементарной ячейки для ромбоэдрической фазы (в приведенном виде) больше, чем объем элементарной ячейки кубической фазы, что согласуется с тенденцией уменьшения структурных параметров при химическом замещении ионов бария ионами стронция.

Исследования составов методами сканирующей электронной микроскопии

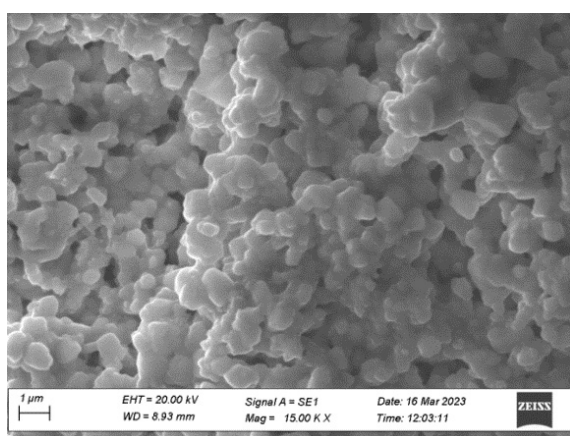
Микроструктура твердых растворов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ представлены на рисунке 2. Морфология кристаллитов практически не изменяется с увеличением концентрации ионов стронция. Исследуемые составы характеризуются наличием агломерированных частиц размерами 1–20 мкм, состоящих из кристаллитов округлой формы и имеющих линейные размеры 0.2–2 мкм. Увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов от ~0.9 мкм для состава с $x = 0.25$ до ~0.6 мкм для состава с $x = 1$. При этом составы с $x < 0.5$ характеризуются практически неизменным средним размером кристаллитов, для составов с большей концентрацией ионов стронция наблюдается значительное уменьшение среднего размера кристаллитов. Форма кристаллитов практически не зависит от химического состава и структурного состоя-



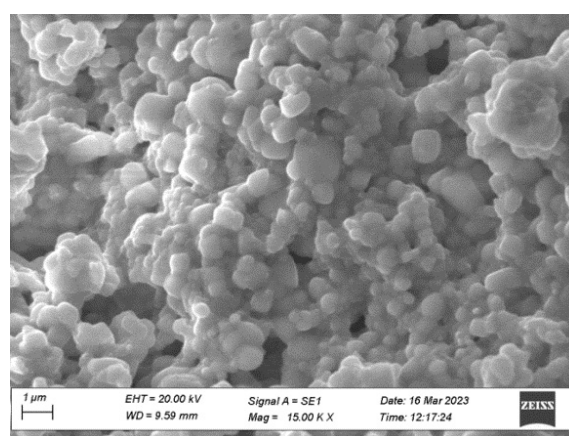
а



б



в



г

Рисунок 2 – СЭМ изображения составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:
 а – с концентрацией $x = 0.15$; б – $x = 0.25$; в – $x = 0.5$; г – $x = 1.0$
 Figure 2 – SEM images of the compounds $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:
 а – with concentration $x = 0.15$; б – $x = 0.25$; в – $x = 0.5$; д – $x = 1.0$

ния образцов, что не позволяет ассоциировать кристаллиты с разными структурными фазами, обнаруженными методами дифракции для составов с $x \leq 0.15$.

Анализ химического состава твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $x = 0 - 1$, выполненный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, указывает на отсутствие примесных элементов, при этом изменение содержания химических элементов соответствует изменению химического состава согласно используемой схеме замещения. Соотношение химических элементов подтверждает соответствие химической формуле $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (количественные

данные об элементном составе твердых растворов приведены на вставках рисунка 3). Разность в содержании химических элементов твердого раствора с $x = 0$, являющегося двухфазным согласно рентгеноструктурным данным, не превышает 1–2 % в разных точках поверхности, что свидетельствует о высокой химической однородности исследуемых твердых растворов, при этом невозможно выделить кристаллиты, характерные для ромбоэдрической и кубической фаз. Номинальная концентрация кислорода несколько выше стехиометрического, что вероятно обусловлено наноразмерным характером частиц и их окислением на воздухе.

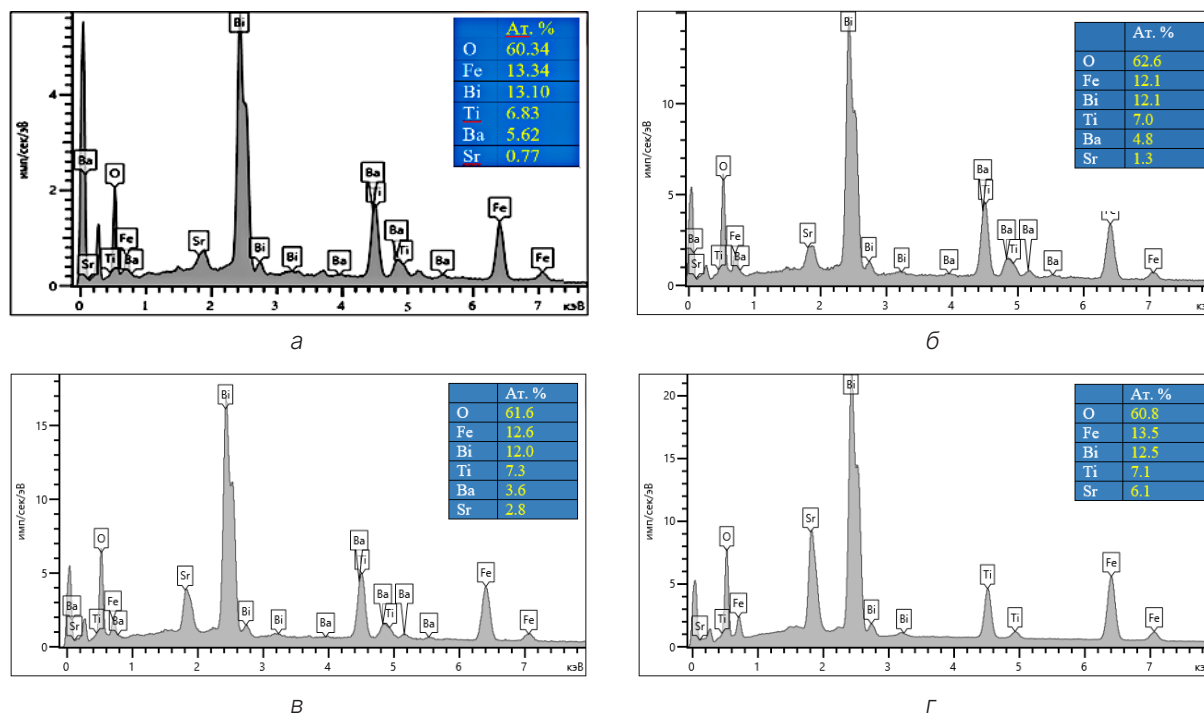


Рисунок 3 – Спектры, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$: а – состав с концентрацией $x = 0.15$; б – $x = 0.25$; в – $x = 0.05$; г – $x = 1,0$
 На вставках показан элементный состав исследованных образцов
 Figure 3 – EDS spectra of the compounds $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$:
 а – the compound with $x = 0.15$; б – $x = 0.25$; в – $x = 0.05$, д – $x = 1.0$.
 The insets show the elemental compositions of the studied samples

Изменения структурного состояния и типа искажений кристаллической структуры твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ исследовались с помощью методов ИК спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. Следует отметить, что указанные экспериментальные методы позволяют получить данные о структуре составов в областях, имеющих характерные линейные размеры порядка десятков нанометров, таким образом, такие структурные данные являются комплементарными к результатам исследований, полученных методами рентгенографии.

Результаты ИК спектроскопии (рисунок 4) указывают на незначительные изменения структуры составов, происходящие при увеличении концентрации ионов-заместителей. Широкая полоса на $\sim 540-580\text{ см}^{-1}$ соответствует валентной колебательной моде ионов $\text{Fe}(\text{Ti})$, обусловленной периодическим сжатием-растяжением

химической связи $\text{Fe}(\text{Ti})-\text{O}$, что соответствует деформационным колебаниям пар ионов $\text{Fe}-\text{O}$, формирующих кислородные октаэдры. Указанная ИК активная фоновая мода является характерной для составов с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки перовскита. Следует отметить, что частоты фоновых мод незначительно смещаются в область более высоких частот при увеличении концентрации ионов-заместителей, а интенсивность таких колебаний уменьшается, что согласуется с дифракционными данными об уменьшении объема элементарной ячейки и снятии ромбоэдрических искажений. Следует отметить, что ИК активные фоновые моды, характерные для ромбоэдрических искажений элементарной ячейки перовскита, наблюдаются в спектрах всех исследуемых составов, что указывает на присутствие ромбоэдрической фазы, при этом данные рентгенографии свидетельствуют об однофазном струк-

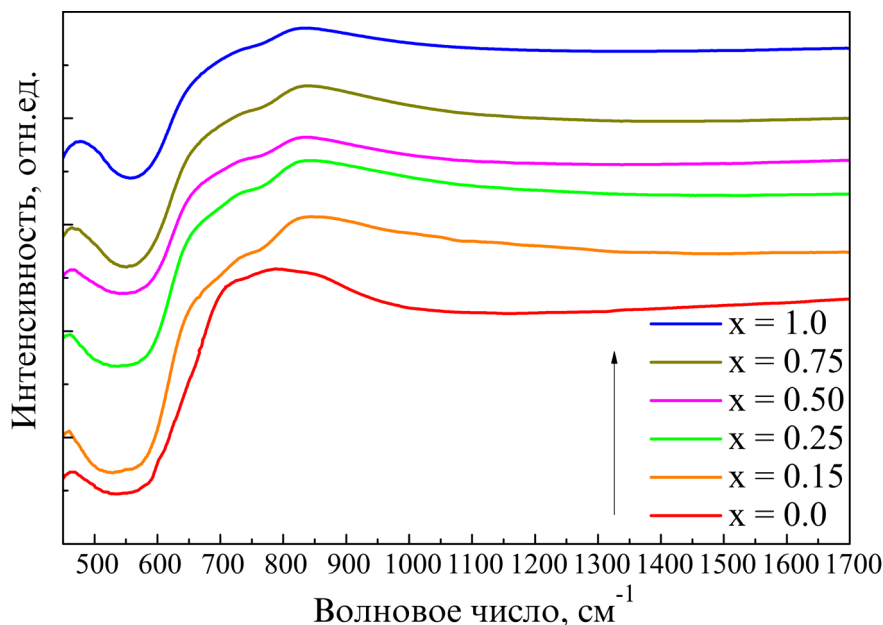


Рисунок 4 – ИК спектры составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, полученные при комнатной температуре
 Figure 4 – IR spectra of the compounds $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ recorded at room temperature

турном состоянии составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.3\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x > 0.25$.

Спектры комбинационного рассеяния, полученные для всех исследуемых составов, содержат активные рамановские фононные моды, что свидетельствует о наличии нецентросимметричных искажений в кристаллической структуре твердых растворов. Фононные моды $E(1\text{TO})$, $E(2\text{TO})$, $A_1(1\text{TO})$ и $A_1(2\text{TO})$, расположенные соответственно на ~ 78 cm^{-1} , 136, 142 и 170 cm^{-1} являются характерными для ромбоэдрических искажений и обусловлены полярными колебаниями ионов висмута и железа (титана) в кислородных полиэдрах. Частоты мод, характерных для колебаний ионов железа (титана) и кислорода на ~ 170 cm^{-1} , ~ 240 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , практически не изменяются с увеличением концентрации ионов-заместителей, при этом наблюдается уменьшение их интенсивности, что обусловлено уменьшением степени ромбоэдрических искажений, при этом тип искажений сохраняется для всех исследованных составов.

Так интенсивность фононной моды на $\sim 240-270$ cm^{-1} обусловленной колебаниями ионов железа (титана) в кислородных октаэдрах, незначительно уменьшается при увеличении концентрации ионов-заместителей, что

обусловлено сокращением амплитуды нецентросимметричных колебаний ионов железа (титана).

Фононные моды на частотах менее ~ 170 cm^{-1} , обусловлены колебаниями ионов висмута (бария, стронция), при увеличении концентрации ионов-заместителей частоты таких мод незначительно смещаются в область высоких частот, что обусловлено суммарным влиянием двух факторов – уменьшением эффективной массы ионов в А-подрешетке перовскита и уменьшением величины структурных параметров элементарной ячейки. При этом первый фактор вероятно является преобладающим, что приводит к увеличению частоты валентных колебаний, связанных с уменьшением длин химических связей $\text{Bi}(\text{Ba},\text{Sr}) - \text{O}$, а также увеличением их ковалентной составляющей. Моды, характерные для колебаний легких анионов кислорода, а также моды, вызванные двухфононными процессами рассеяния практически не изменяются при увеличении концентрации ионов-заместителей, что также свидетельствует о присутствии ромбоэдрических искажений в структуре исследуемых составов. Также следует отметить диффузный характер рамановских мод, что особенно выражено для составов с высоким уровнем замещения, подобная эволюция

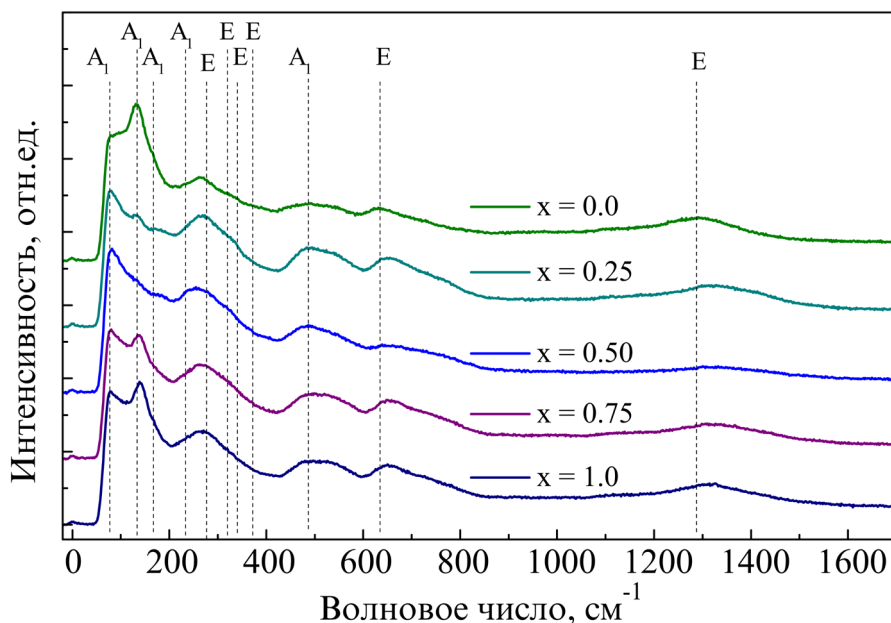


Рисунок 5 – Спектры комбинационного рассеяния, полученные для твердых растворов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ при комнатной температуре
 Figure 5 – Raman spectra of the solid solutions $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ recorded at room temperature

указывает на неоднородное структурное состояние исследуемых составов, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Увеличение концентрации ионов стронция в целом не приводит к значительным изменениям основных линий на спектрах комбинационного рассеяния, что свидетельствует о сохранении основного структурного состояния составов, при этом присутствие в спектрах раман-активных мод указывает на наличие полярных искажений структуры составов, что может быть связано с наличием наноразмерных кластеров с ромбоэдрической структурой, при этом согласно рентгеноструктурным данным составы с $x > 0.25$ характеризуются псевдокубической структурой, которая предполагает отсутствие активных рамановских мод первого порядка.

Исследования диэлектрических свойств

На рисунке 6 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости составов с $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ на фиксированных частотах в диапазоне 10^2-10^6 Гц. Из рисунка видно, что при увеличении температуры наблюдается быстрое

увеличение величины относительной диэлектрического отклика, что справедливо для всех исследуемых составов во всем диапазоне частот. Резкое увеличение значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при температурах выше 400 К в основном обусловлено эффектами электропроводности, так для состава с $x = 1.0$ разность величин диэлектрической проницаемости на разных частотах достигает более одного порядка, что связано с относительно высокой проводимостью состава. Характер температурной зависимости диэлектрического отклика составов согласуется с моделью неоднородного структурного состояния исследуемых твердых растворов, при котором происходит накопление электрического заряда на границах зерен, соответствующих разным структурным фазам. При температурах ниже 400 К для всех составов поведение диэлектрического отклика вызвано динамикой сегнетоэлектрических доменов, что согласуется с присутствием полярных ромбоэдрических искажений, обнаруженных методами ИК и Рамановской спектроскопии.

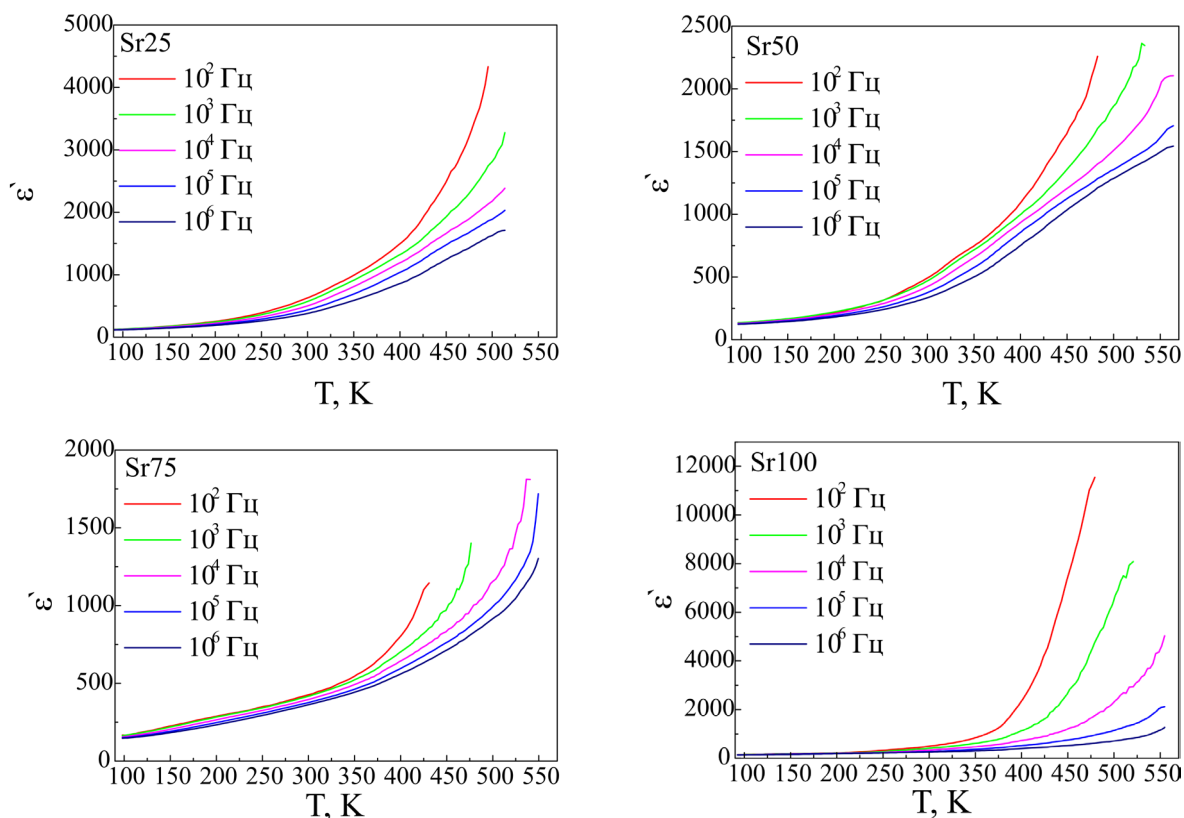


Рисунок 6 – Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости составов $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0 , полученные в интервале температур $100-550$ K на фиксированных частотах в диапазоне 10^2-10^6 Гц

Figure 6 – Temperature dependences of dielectric constant (real part) of the compounds $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ with $x = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0 , recorded in the temperature range $100-550$ K at fixed frequencies in the range 10^2-10^6 Hz

Заключение

Проведено исследование структуры твердых растворов $\text{Bi}_{0.65}\text{Ba}_{0.35-z}\text{Sr}_z\text{Fe}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, $0 \leq z \leq 0.35$ с составами, соответствующими области морфотропной фазовой границы «ромбоэдр-куб» с использованием микроскопических и локальных методов. Установлено, что замещение ионов бария ионами стронция приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений, что сопровождается уменьшением величины структурных параметров, составы с $x \geq 0.25$ являются однофазными с кубической структурой перовскита. Результаты исследования структуры методом инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили определить на-

личие локальных искажений, характерных для составов с ромбоэдрической структурой во всех исследуемых составах. Структурные данные, полученные методами дифракции рентгеновского излучения и спектроскопией комбинационного рассеяния, указывают на формирование в составах неоднородного структурного состояния, при котором в основной матрице с параэлектрической кубической структурой присутствуют полярноактивные кластеры с ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки, имеющими нанометровый размер. Наличие наноразмерных полярных кластеров подтверждается результатами исследования диэлектрических свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Jiao, H., Wang, C., Tu J., Tian, D., Jiao, S.A. (2017). "Rechargeable Al-ion battery: Al/molten AlCl₃-urea/graphite", *Chem Commun*, Vol. 53, No. 15, pp. 2331–2334.
- Song, Y., Jiao, S., Tu, J., Wang, J., Liu, Y., Jiao, H., Mao, X., Guo, Z., Fray, D.J. (2017). "A long-life rechargeable Al ion battery based on molten salts", *J Mater Chem A*, Vol. 5, No. 3, pp. 1282–1291.
- Wang, S., Jiao, S., Wang, J., Chen, H.-S., Tian, D., Lei, H., Fang, D.-N. (2017). "High-Performance Aluminum-Ion Battery with CuS@C Microsphere Composite Cathode", *ACS Nano*, Vol. 11, No. 1, pp. 469–477.
- Yu, Z., Jiao, S., Li, S., Chen, X., Song, W.-L., Teng, T., Tu, J., Chen, H.-S., Zhang, G., Fang, D.-N. (2019). "Flexible Stable Solid-State Al-Ion Batteries", *Adv Funct Mater*, Vol. 29, No. 1, p. 1806799.
- Zhang, X., Jiao, S., Tu, J., Song, W.-L., Xiao, X., Li, S., Wang, M., Lei, H., Tian, D., Chen, H., Fang, D. (2019). "Rechargeable ultrahigh-capacity tellurium-aluminum batteries", *Energy Environ Sci*, Vol. 12, No. 6, pp. 1918–1927.
- Catalan, G., Scott, J.F. (2009). "Physics and Applications of Bismuth Ferrite", *Adv Mater*, Vol. 21, No. 24, pp. 2463–2485.
- Fischer, P., Polomska, M., Sosnowska, I., Szymanski, M. (1980). "Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃", *J Phys C: Solid State Phys*, Vol. 13, No. 10, pp. 1931–1940.
- Phong, P.T., Salazar-Kuri, U., Van, H.T., Khien, N.V., Dang, N.V., Tho, P.T. (2020). "Influence of isothermal structural transition on the magnetic properties of Cr doped Bi_{0.86}Nd_{0.14}FeO₃ multiferroics", *J Alloys Compd*, No. 823, p. 153887.
- Tho, P.T., Clements, E.M., Kim, D.H., Tran, N., Osofsky, M.S., Phan, M.H., Phan, T.L., Lee, B.W. (2018). "Crystal structure and magnetic properties of Ti-doped Bi_{0.84}La_{0.16}FeO₃ at morphotropic phase boundary", *J Alloys Compd*, No. 741, pp. 59–64.
- Karpinsky, D.V., Troyanchuk, I.O., Tovar, M., Sikolenko, V., Efimov, V., Efimova, E., Shur, YaV., Kholkin, A.L. (2014). "Temperature and Composition-Induced Structural Transitions in Bi_{1-x}La_xFeO₃ Ceramics", *J Am Ceram Soc*, Vol. 97, No. 8, pp. 2631–2638.
- Karpinsky, D.V., Troyanchuk, I.O., Sikolenko, V., Efimov, V., Efimova, E., Willinger, M., Salak, A.N., Kholkin, A.L. (2014). "Phase coexistence in Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ ceramics", *J Mater Sci*, Vol. 49, No. 20, pp. 6937–6943.
- Khomchenko, V.A., Troyanchuk, I.O., Karpinsky, D.V., Das, S., Amaral, V.S., Tovar, M., Sikolenko, V., Paixão, J.A. (2012). "Structural transitions and unusual magnetic behavior in Mn-doped Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites", *J Appl Phys*, Vol. 112, No. 8, p. 084102.
- Ogihara, H., Randall, C.A., Trolier-McKinstry, S. (2009). "Weakly Coupled Relaxor Behavior of BaTiO₃-BiScO₃ Ceramics", *J Am Ceram Soc*, Vol. 92, No. 1, pp. 110–118.
- Ca, N.X., Lee, M.Y., Hong, N.T.M., Ba, D.N., Tho, P.T., Dang, N.V., Tran, N., Lee, B.W., Ha, L.T., Hue, L.T., Xuan, C.T.A. (2021). "Peculiar magnetism of Bi_{1-x}Dy_xFeO₃ ceramics at the morphotropic phase boundary", *J Alloys Compd*, No. 869, p. 159331.
- Karpinsky, D.V., Troyanchuk, I.O., Trukhanov, A.V., Willinger, M., Khomchenko, V.A., Kholkin, A.L., Sikolenko, V., Maniecki, T., Maniukiewicz, W., Dubkov, S.V., Silbin, M.V. (2019). "Structure and piezoelectric properties of Sm-doped BiFeO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary", *Mater Res Bull*, No. 112, pp. 420–425.
- Habib, M., Lee, M.H., Kim, D.J., Akram, F., Choi, H.I., Kim, M.-H., Kim, W.-J., Song, T.K. (2021). "Phase diagram for Bi-site La-doped BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics", *J Materomics*, Vol. 7, No. 1, pp. 40–50.

Информация об авторах

Information about the authors

Силибин Максим Викторович

Кандидат технических наук, доцент Института перспективных материалов и технологий, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Российская Федерация.

E-mail: sil_m@mail.ru

Maxim V. Silbin

Candidate of Sciences (in Engineering), Associate Professor of Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology "MIET", Russian Federation.

E-mail: sil_m@mail.ru

Живулько Вадим Дмитриевич

Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией оптической спектроскопии, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь.

E-mail: vad.zhiv@gmail.com

Радюш Юрий Владимирович

Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физики твердого тела, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь.

E-mail: radyush@physics.by

Латушко Сергей Игоревич

Магистр наук, младший научный сотрудник лаборатории оксидных материалов, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь.

E-mail: latushkasi@gmail.com

Желудкевич Дмитрий Викторович

Магистр наук, младший научный сотрудник лаборатории оксидных материалов, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь.

E-mail: geludkevichdima@mail.ru

Шут Виктор Николаевич

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Автоматизация производственных процессов», Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь. E-mail: shut@vstu.by

Кузнецов Андрей Александрович

Доктор технических наук, ректор, профессор кафедры «Автоматизация производственных процессов», Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь.

E-mail: a-kuznetsov@tut.by

Соколова Анна Сергеевна

Магистр технических наук, старший преподаватель кафедры «Информационные системы и технологии», Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь.

E-mail: sokolova203509@gmail.com

Карпинский Дмитрий Владимирович

Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией оксидных материалов, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь.

E-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com

Vadim D. Zhivulko

Candidate of Sciences (in Physics and Mathematics), Head of Laboratory of Optical Spectroscopy, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus.

E-mail: vad.zhiv@gmail.com

Yuriy V. Radyush

Candidate of Sciences (in Physics and Mathematics), Head of Laboratory of Solid State Physics, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus.

E-mail: radyush@physics.by

Siarhei I. Latushka

Master of Sciences, Junior Researcher of the Laboratory of Oxide Materials, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus.

E-mail: latushkasi@gmail.com

Dmitry V. Zhaludkevich

Master of Sciences, Junior Researcher of the Laboratory of Oxide Materials, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus.

E-mail: geludkevichdima@mail.ru

Victor N. Shut

Doctor of Science (in Physics and Mathematics), Professor of the Department "Automation of Production Processes", Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus.

E-mail: shut@vstu.by

Andrei A. Kuzniatsou

Doctor of Science (in Engineering), Rector, Professor of the Department "Automation of Production Processes", Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus.

E-mail: a-kuznetsov@tut.by

Hanna S. Sokalava

Master of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department "Information Systems and Technologies", Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus.

E-mail: sokolova203509@gmail.com

Dmitry V. Karpinsky

Doctor of Science (in Physics and Mathematics), Head of Laboratory of Oxide Materials, Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Republic of Belarus.

E-mail: dmitry.karpinsky@gmail.com